

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—40653

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 487/04  
A 01 N 43/90

識別記号  
1 0 5

庁内整理番号  
6736—4C  
6347—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月22日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ パーヒドロピロロイミダゾール誘導体および  
それを含む農園芸用殺菌剤

相模原市上鶴間4丁目17番地6号

⑮ 特 願 昭53—114787

⑯ 出 願 昭53(1978)9月19日

⑰ 発 明 者 重松太一郎  
町田市相原町1810番地の12

⑱ 発 明 者 吉田健二  
横浜市緑区桜台3番地

⑲ 発 明 者 中沢誠

⑳ 発 明 者 春日井啓之

横浜市港南区日野町4370番地

㉑ 発 明 者 津田正孝

町田市小川二丁目10番地2号

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

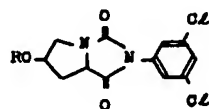
## 明 細 書

## 1 発明の名称

パーヒドロピロロイミダゾール誘導体および  
それを含む農園芸用殺菌剤

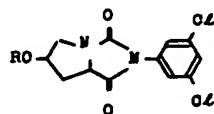
## 2 特許請求の範囲

## (1) 一般式



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す。)で表わされるパーヒドロピロロイミダゾール誘導体。

## (2) 一般式



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を示す。)で表わされるパーヒドロピロロイ

ミダゾール誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤。

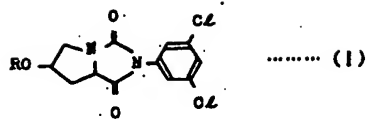
## 3 発明の詳細な説明

本発明は新規なパーヒドロピロロイミダゾール誘導体に係るものである。詳しくはヒダントイン誘導体である3-(3,5-ジクロロフェニル)パーヒドロピロロ[1,2-c]イミダゾール-1,3-ジオン類に関するものである。

3-置換ヒダントイン誘導体については、既にいくつかの化合物が殺菌効果、除草効果等の生理活性を有することが報告されているが、本発明者らは更に研究を重ね、下記一般式(1)で示される新しいヒダントイン誘導体である3-(3,5-ジクロロフェニル)パーヒドロピロロ[1,2-c]イミダゾール-1,3-ジオン類が、植物病害に対し強力な殺菌効果を有する極めて有用な物質であることを見出し、本発明を達成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は

一般式



(式中、Rは水素原子または低級アシル基を示す。)て表わされるヨー(3,5-ジクロロフェニル)パーヒドロピロロ(1,2-c)イミダゾール誘導体及び前記一般式(1)で表わされるヨー(3,5-ジクロロフェニル)パーヒドロピロロ(1,2-c)イミダゾール誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤に存する。

前記一般式(1)で表わされる本発明の化合物は、いずれも新規な化合物であつて、植物病害に対しては強力な殺菌効力を有し、しかも植物に対する害作用は殆んど認められず、また、人畜あるいは魚類に対する毒性も低い。本発明化合物は、特に野菜の灰色カビ病、腐爛病に卓効を示し、二種類以上の病害を同時に防除することも可能である。また、前記一般式(1)においてRが低級アシル基である場合、低級アシル基

としてはアセチル基、プロピオニル基、ブチロニル基がけられる。

本発明化合物はターヒドロキシプロリンと3,5-ジクロロフェニルイソシアネートとを原料として合成することができる。すなわち、前記一般式(1)で示される化合物のうちRが水素原子である化合物はターヒドロキシプロリンを例えばベンゼン、クロルベンゼン、エーテル、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒と水との混合溶媒に溶解もしくは溶解させ、苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリの存在下、3,5-ジクロロフェニルイソシアネートと室温で反応させた後、塩酸、硫酸等の酸で中和して、ヨー(3,5-ジクロロフェニルカルバモイル)ターヒドロキシプロリンを得、次いでこの化合物を塩酸、硫酸などの存在下加熱すること等により得ることができる。また、前記一般式(1)で示される化合物のうち、Rが低級アシル基である化合物は上述したRが水素原子である化合物を酸クロライド、酸無水物などで常法によりアシル化する

- 3 -

ことによつて得ることができる。

本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用するに當つては、この化合物をそのまま使用してもよいが、有効成分の施用場面での分散を有効にするため、常法に従い補助剤を添加し、乳剤、水和剤、粉剤等の形で使用するのが好ましい。

本発明農園芸用殺菌剤における補助剤の一つである溶剤としては、例えば水、アルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等)、エーテル類(エチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ類等)、脂肪族炭化水素類(ケロシン、灯油、燃料油等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロルエタン、トリクロルベンゼン、四塩化炭素等)、酸アミド類(ジメチルホルムアミド等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸のグリセリンエステル等)、ニトリル類

(アセトニトリル類)などが適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また増量剤としては、カオリン、ベントナイト等の粘土類、タルク、滑ろう石等のタルク類、珪藻土、ホワイトカーボン等の酸化物等の鉱物性粉末とダイズ粉、OMC等の植物性粉末等が適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また界面活性剤が展着剤、分散剤、乳化剤、浸透剤として使用される。その界面活性剤としては、例えば非イオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等)、カチオン系界面活性剤(アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルピリジニウムクロライド等)、アニオン系界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸塩)、両性系界面活性剤(アルキルジメチルベタイン、ドデシルアミノエチルグリシン)などが挙げ

- 5 -

- 6 -

られ。これらの界面活性剤は、用途に応じて、1種または2種以上の混合物として使用される。

本発明農園芸用殺菌剤を施用するにあたり、乳剤の形で使用する場合には、本発明化合物10～50部、溶剤10～80部と界面活性剤3～20部を適当な割合に混合したものを原液とし、使用に際して水で所定濃度に希釈し、これを散布等の方法によつて施用する。

また、水和剤の形で使用する場合には、本発明化合物5～80部および増量剤10～90部と界面活性剤1～20部を適当な割合に混合し、該混合物を乳剤の場合と同様に水等で希釈して使用する。

また粉剤の形で使用する場合には、通常、本発明化合物1～5部をカオリン、ペントナイト、タルク等の増量剤75～99部と均一に混合したものを使用する。

また、本発明農園芸用殺菌剤は、本有効成分の殺菌効果を阻害することのない他の活性成分、例えば殺虫剤、殺ダニ剤等と混合して

使用することもできる。

本発明農園芸用殺菌剤の使用量は、葉面処理の場合、250～1500 ppmの濃度を10アール当たり50～500L程度である。

次に本発明化合物の製造例、これを含む農園芸用殺菌剤の製剤例及び本殺菌剤による防除試験例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの具体的に例示されたものに限定されるものではない。なお部は重量部を示す。製造例1

ヒドロキシ-*l*-プロリン 3.93gと苛性ソーダ 1.20gを50mlの水に溶解し、この中へ3,5-ジクロロフェニルイソシアネート 5.64gとクロルベンゼン 20mlとから成る溶液を添加し、室温で2時間攪拌して反応を行なつた。反応後エーテル抽出し、水相を濃塩酸で中和した。析出結晶を分別し水洗、乾燥して5.18g（収率54.3%）の2-（3,5-ジクロロフェニルカルバモイル）-6-ヒドロキシ-*l*-プロリンを得た。融点153～5℃、元素分析値

（括弧内は計算値）C 45.56%（45.31%）、H 3.50%（3.49%）、N 8.71%（8.81%）、Cl 21.57%（22.29%）。

得られた2-（3,5-ジクロロフェニルカルバモイル）-6-ヒドロキシ-*l*-プロリン 5.18gを15mlの濃塩酸の中へ加え、120℃の油浴上に2時間加熱攪拌して反応を行なつた。反応後冷却し、酢酸エチルで抽出した。抽出物を濃縮後、ローヘキサンを加えて結晶化させ、分別して目的とする2-（3,5-ジクロロフェニル）-6-ヒドロキシ-*l*-プロリン（1,2-*c*）イミダゾール-1,3-ジオン（化合物2）を1.39g（収率46.3%）得た。融点142～3℃、元素分析値（括弧内は計算値）C 45.29%（45.02%）、H 3.12%（3.03%）、N 9.11%（9.33%）、Cl 23.36%（23.63%）。

#### 製造例2

製造例1で得た2-（3,5-ジクロロフェニル）-6-ヒドロキシ-*l*-プロリン（1,2

-*c*）イミダゾール-1,3-ジオン 2.41gを10mlの無水酢酸中に加え、2時間加熱攪拌して反応を行なつた。反応後冷却し、析出結晶を過濾、水洗、乾燥して2-（3,5-ジクロロフェニル）-6-アセチルオキシ-*l*-プロリン（1,2-*c*）イミダゾール-1,3-ジオン（化合物3）を2.51g（収率91.3%）得た。融点146～7℃、元素分析値（括弧内は計算値）C 45.79%（49.00%）、H 3.60%（3.52%）、N 8.08%（8.16%）、Cl 20.73%（20.66%）。

#### 製造例3

製造例1で得た2-（3,5-ジクロロフェニル）-6-ヒドロキシ-*l*-プロリン（1,2-*c*）イミダゾール-1,3-ジオン 2.11gおよび酢酸ソーダ 0.1gを10mlの無水-*l*-酪酸中へ加え、2時間加熱攪拌して反応を行なつた。反応後、多量の水の中へ抽出し、エーテル抽出した。抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（洗脱溶媒 酢酸エチル-ローヘキサ

ン)で精製して3-(3,5-ジクロロフェニル)-6-ローブチロイルオキシペーヒドロピロロ(1,3-0)イミダゾール-1,3-ジオンを0.40g(収率33.1%)を得た。融点117~8℃。元素分析値(括弧内は計算値) C51.52% (51.77%), H4.38% (4.34%), N7.45% (7.35%), O21.59% (19.10%)。

#### 製剤例1

化合物1 50部、タルク5部、ソルボール8070(商標、高級アルコール硫酸エステルを主成分とする界面活性剤)5部を均一に粉砕混合して殺菌剤(水和剤)を得た。

#### 製剤例2

化合物2 50部、ホワイトカーボン10部、ケイソウ土5部、ソルボール8039(商標、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルスルホネートを主成分とする界面活性剤)5部を均一に粉砕混合して殺菌剤(水和剤)を得た。

- 11 -

いてイーストグルコース液体培地にて振とう培養した灰色かび菌(Botrytis cinerea)を噴霧接種し、接種後4日間、23℃の温室に保った後、発病状態を調査した。調査方法は下記の方法によつた。すなわち発病度は調査葉の発病面積割合を求めて、その程度に応じて0、1、2、3、4、5の指数に分類し、各発病指数に対応する葉数D<sub>0</sub>、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>、D<sub>3</sub>、D<sub>4</sub>、D<sub>5</sub>を調査し、次式より算出した。(Dは調査全葉数)

| 発病指数 | 発病面積割合                    |
|------|---------------------------|
| 0    | 無発病                       |
| 1    | 葉面積の $\frac{1}{5}$ 程度まで発病 |
| 2    | " $\frac{2}{5}$ "         |
| 3    | " $\frac{3}{5}$ "         |
| 4    | " $\frac{4}{5}$ "         |
| 5    | " $\frac{4}{5}$ 以上発病      |

- 13 -

#### 製剤例3

化合物3 50部、ソルボール8005X(商標、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤との混合物)15部、キシレン25部、ジメチルホルムアミド5部を混合溶解して殺菌剤(乳剤)を得た。

#### 製剤例4

化合物1 5部とH、M-カオリンクレー(土産カオリン社製)95部とを混合粉砕して殺菌剤(粉剤)を得た。

#### 試験例1 ヤユウリ灰色かび病防除効果試験

径1.5cmビニールポットに栽培した第1本葉時のヤユウリ(品種：サツキミドリ)に水和剤(製剤例1により得られた化合物1を有効成分とする水和剤及び製剤例1と同様に得られた化合物2または3を有効成分とする水和剤及び参照薬剤として製剤例1と同様に得られたテトラクロロイソフタロニトリルを有効成分とする水和剤)を水で希釈し、1ポット当たり10mlずつ、散布して、5時間風乾した。次

- 12 -

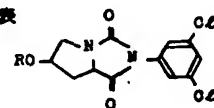
$$\text{発病度} = \frac{0 \times D_0 + 1 \times D_1 + 2 \times D_2 + 3 \times D_3 + 4 \times D_4 + 5 \times D_5}{D}$$

防除値は次の式より算出した。

$$\text{防除値}(\%) = \frac{\text{無処理区の発病度} - \text{処理区の発病度}}{\text{無処理区の発病度}} \times 100$$

結果を第1表に示す。

第1表



| 化合物  | R                                  | 濃度 (ppm) | 防除値 (%) |
|------|------------------------------------|----------|---------|
| 1    | H                                  | 500      | 100     |
| 2    | CH <sub>3</sub> CO                 | 500      | 100     |
| 3    | n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> CO | 500      | 100     |
| 対照薬剤 |                                    | 500      | 45      |
| 無処理区 |                                    | —        | 0       |

- 14 -